

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international



BC

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C11D 3/43, B01D 12/00, F26B 5/00, C23G 5/028</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/30487</b> (43) Date de publication internationale: <b>3 octobre 1996 (03.10.96)</b>
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/EP96/01232</b>		(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: <b>19 mars 1996 (19.03.96)</b>		Publiée	
(30) Données relatives à la priorité: <b>95/03931 31 mars 1995 (31.03.95) FR</b>		Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.	
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): <b>SOLVAY (SOCIETE ANONYME) [BE/BE]; 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruxelles (BE)</b>			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): <b>BARTHELEMY, Pierre [BE/BE]; 23A, rue du Fond du Village, B-1315 Pietrebais (BE). PAULUS, Mireille [BE/BE]; 7/3, avenue Stienon, B-1020 Bruxelles (BE). PUTTEMAN, Robert [BE/BE]; 17, Benoît de Donderstraat, B-9370 Lebbeke (BE).</b>			
(74) Mandataires: <b>JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société Anonyme), Dépt. de la Propriété Industrielle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE)</b>			

(54) Title: HYDROFLUOROCARBON-CONTAINING COMPOSITIONS AND METHOD FOR REMOVING WATER FROM A SOLID SURFACE

(54) Titre: COMPOSITIONS COMPRENANT UN HYDROFLUOROCARBURE ET PROCEDE D'ELIMINATION D'EAU D'UNE SURFACE SOLIDE

(57) Abstract

Compositions containing a C<sub>3</sub>-10 hydrofluorocarbon, a cosolvent and a surfactant including at least one imidazoline are useful for removing water from a solid surface.

(57) Abrégé

Compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, un co-solvant et un agent tensioactif comprenant au moins une imidazoline, utilisables pour éliminer de l'eau d'une surface solide.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizstan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Liberia	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

- 1 -

Compositions comprenant un hydrofluorocarbure et procédé d'élimination d'eau d'une surface solide

La présente invention se rapporte à des compositions à base d'un hydrofluorocarbure et à un procédé d'élimination d'eau d'une surface solide au moyen de ces compositions.

Dans les industries électrique, électronique, optique et mécanique 5 notamment, en particulier au cours de la production de pièces de haute précision, il peut arriver que celles-ci entrent, intentionnellement ou non, en contact avec de l'eau ou de l'humidité. L'eau risque d'adhérer à la surface de ces pièces et de provoquer ensuite certains effets néfastes au cours d'étapes ultérieures de leur mise en oeuvre ou altérer leur qualité. Il est dès 10 lors indispensable, pour de nombreuses pièces de précision, d'être complètement débarrassées de l'eau adhérant à leur surface. Cette opération d'élimination d'eau de la surface peut notamment être réalisée par déplacement de l'eau, au moyen d'un liquide organique dense, non miscible à l'eau et contenant éventuellement un agent tensioactif.

De nombreuses compositions à base d'hydrofluorocarbures pour l'élimination d'eau par déplacement de celle-ci ont déjà été proposées, notamment 15 des compositions à base de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. En particulier, dans la demande de brevet JP-A-05/168805, on décrit des compositions constituées de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, d'un solvant soluble dans le 20 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et d'un agent tensioactif, sélectionné parmi les sels dérivés d'acides monocarboxyliques aliphatiques gras et de monoamines aliphatiques grasses.

Lorsqu'on utilise ces compositions connues pour éliminer de l'eau 25 d'une surface solide, de très petites gouttelettes d'eau sont néanmoins souvent retenues à la surface. De plus, de telles compositions forment parfois des émulsions avec l'eau, ce qui rend difficile la séparation ultérieure de la composition et de l'eau déplacée. Ces compositions s'épuisent parfois très vite, de sorte qu'après quelques cycles d'utilisation pour l'élimination de l'eau de la surface de pièces, elles perdent toute leur efficacité.

Des compositions qui évitent cet inconvénient comprennent du 30 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et une imidazoline (demande de brevet français

- 2 -

94.06237). Le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane présente toutefois un potentiel de destruction de l'ozone (ODP) non nul.

Il est cependant exclu de substituer le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane tel quel au 1,1-dichloro-1-fluoroéthane, car les imidazolines sont généralement insolubles dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

On a maintenant trouvé un moyen de solubiliser les imidazolines dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et, de manière plus générale, dans les hydrofluorocarbures, lesquels présentent un potentiel de destruction de l'ozone nul, permettant ainsi d'obtenir des compositions présentant une bonne aptitude à l'élimination d'eau de surfaces solides, sans présenter les inconvénients sus-mentionnés des compositions connues.

L'invention concerne dès lors des compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, un co-solvant et un agent tensioactif, ce dernier comprenant au moins une imidazoline.

Par hydrofluorocarbure en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, on entend désigner les hydrocarbures saturés, aliphatiques ou alicycliques, comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, au moins un atome de fluor et au moins un atome d'hydrogène. En particulier, des hydrofluorocarbures utilisables dans les compositions selon l'invention sont les hydrofluoroalcanes de formule générale C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>F<sub>c</sub>, dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 8, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1). Les hydrofluoroalcanes tels que définis ci-dessus, contenant de 4 à 6 atomes de carbone sont préférés. A titre d'exemple, l'hydrofluoroalcano des compositions selon l'invention peut être sélectionné parmi les composés de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>6</sub> et C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, comme le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc), le 1,1,1,2,2,4-hexafluorobutane (HFC-356mcf) et le 1,1,1,2,2,3,4,6,6,6-décafluoropentane (HFC-4310mee). Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane convient très bien. Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des mélanges d'hydrofluorocarbures.

Par co-solvant, on entend désigner un composé organique, ou un mélange de plusieurs composés organiques, miscible avec l'hydrofluorocarbure dans des proportions pondérales de 1:100 à 1:1 et dans lequel l'imidazoline présente une solubilité d'au moins environ 0,002 % en poids.

Des co-solvants utilisables dans les compositions selon l'invention comprennent les alcanes en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, les cycloalcanes en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> (par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol

- 3 -

et le décanol), les cétones en C3-C8 (par exemple l'acétone, la méthyl-éthylcétone, la méthylbutylcétone et la diéthylcétone), les esters en C2-C8 (par exemple, le formiate de méthyle, le formiate d'éthyle, l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle), les éthers en C2-C8 (par exemple le diéthyl-éther, le méthyléthyléther, le tétrahydrofurane et le 1,4-dioxane), les hydrocarbures chlorés en C1-C3 (par exemple le dichlorométhane, le 1,2-di-chloroéthylène-trans et le 1,2-dichloroéthylène-cis) et les hydrocarbures chlorofluorés en C2-C4 (par exemple le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane).

5 Par imidazoline, on entend désigner tout composé organique  
10 comprenant une structure

N - C -

- C

N - C -

Selon une forme de réalisation préférée des compositions selon  
l'invention, l'imidazoline répond à la formule

N - CH<sub>2</sub>

R - C

N - CH<sub>2</sub>

(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

Y

15 dans laquelle R représente une chaîne alkyle ou alcènyle contenant au moins 2 atomes de carbone, Y représente un groupement hydroxyle ou amino et n est un nombre entier au moins égal à 1. Dans cette forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle ou alcènyle R ne dépasse pas en général 25, de préférence 20. Les imidazolines dans lesquelles R est une chaîne alkyle ou  
20 alcènyle comprenant au moins 6, de préférence au moins 10, atomes de carbone sont particulièrement préférées. Tout particulièrement préférées sont les imidazolines dans lesquelles R comprend 11 ou 17 atomes de carbone. Dans cette forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, le nombre entier n ne dépasse pas en général 20, de préférence 12. Les imidazolines dans lesquelles n est égal à 2 sont particulièrement préférées. Les imidazolines dans lesquelles R comprend 11 ou 17 atomes de carbone et n est égal à 2 sont particulièrement avantageuses, particulièrement celles dans lesquelles R comprend 17 atomes de carbone, n est

- 4 -

égal à 2 et Y est un groupement amino.

L'imidazoline utilisée dans les compositions selon l'invention, peut être sous la forme de base libre ou sous la forme de sel mono- ou dicarboxylate. Dans le cas où l'imidazoline est sous la forme de sel mono- ou di-  
5 carboxylate, la partie carboxylate est de préférence dérivée d'un acide gras, saturé ou insaturé, contenant de 4 à 22 atomes de carbone. De bons résultats ont été obtenus avec les oléates et les laurates. Selon une forme de réalisation avantageuse des compositions selon l'invention, l'imidazoline est sous la forme de base libre ou sous la forme de sel monocarboxylate.

10 Des imidazolines utilisables dans cette forme de réalisation des compositions selon l'invention, sont bien connues, et peuvent notamment être synthétisées par réaction, à haute température, d'acides gras, saturés ou insaturés, répondant à la formule RCOOH, avec des éthylènediamines substituées de formule  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_n\text{-Y}$ . On les trouve également dans le commerce, notamment sous les noms de  
15 SERVAMIN<sup>®</sup> KOO 360 et SERVAMIN<sup>®</sup> KOO 330 (vendus par la firme SERVO), de IMIDAZOLINE 18NH, IMIDAZOLINE 18OH,  
IMIDAZOLINE 12NH et IMIDAZOLINE 12OH (vendus par la firme LAKELAND) et de MIRAMINE<sup>®</sup> HDO (vendu par la firme RHONE-  
POULENC).

20 Dans les compositions selon l'invention, la teneur en hydrofluorocarbure est avantageusement au moins égale à 50 %, de préférence au moins égale à 60 %, du poids total de la composition. La teneur en hydrofluorocarbure n'excède pas généralement 97,5 %, de préférence 95 % et de manière particulièrement préférée 90 % du poids total de la composition.  
25

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en co-solvant est avantageusement au moins égale à 2 %, de préférence au moins égale à 4 %, et de manière particulièrement préférée au moins égale à 10 %, du poids total de la composition. La teneur en co-solvant n'excède pas généralement 49 %, de préférence 39 % et de manière particulièrement préférée 35 %, du poids total de la composition.

30 Dans les compositions selon l'invention, la teneur en imidazoline est avantageusement au moins égale à 0,001 %, de préférence au moins égale à 0,01 %, du poids total de la composition. La teneur en imidazoline n'excède pas généralement 5 %, de préférence 1 %, du poids total de la composition.

- 5 -

Les compositions selon l'invention peuvent contenir, en plus de l'hydrofluorocarbure, du co-solvant et de l'agent tensioactif, des additifs permettant d'améliorer les performances des compositions lors de leur utilisation, tels que des stabilisants, des désémulsionnents et/ou des anti-mousses.

5 Dans les compositions de l'invention, l'agent tensioactif peut contenir, en plus de l'imidazoline, un ou plusieurs autres agents tensioactifs.

10 Les compositions renfermant un azéotrope entre l'hydrofluorocarbure et le co-solvant sont préférées. A titre d'exemples de telles compositions, on peut citer les compositions renfermant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane avec du méthanol, de l'éthanol, du dichlorométhane et/ou du 1,2-dichloro-éthylène-trans.

15 Les compositions constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 1,2-dichloroéthylène-trans et d'au moins une imidazoline sont particulièrement préférées.

20 Les compositions selon l'invention sont des compositions liquides qui sont particulièrement bien adaptées pour déplacer de l'eau de surfaces solides. Elles satisfont en effet aux critères les plus sévères applicables aux compositions utilisées pour éliminer de l'eau de surfaces solides, par déplacement de celle-ci. Ainsi, elles sont particulièrement efficaces pour déplacer plus de 70 %, généralement au moins 95 %, voire la totalité de l'eau présente sur une surface solide. Le déplacement de l'eau est très rapide. Dans cette application, les compositions selon l'invention présentent l'avantage qu'elles ne forment pas d'émulsion avec l'eau, mais favorisent au contraire la formation de deux phases superposées, dont l'une (la phase inférieure) est constituée essentiellement par la composition selon l'invention dans laquelle un peu d'eau peut éventuellement être dissoute et dont l'autre (la phase supérieure) est constituée essentiellement par l'eau déplacée. Cela permet une séparation ultérieure simple entre l'eau déplacée et la composition. Les compositions selon l'invention présentent l'avantage supplémentaire qu'elles se prêtent à un grand nombre d'utilisations successives, sans que leur constitution subisse une modification sensible. Le co-solvant et l'agent tensioactif ne sont en effet pas extraits significativement des compositions par l'eau qui est déplacée et séparée ultérieurement de celles-ci.

35 Les compositions selon l'invention conviennent pour le séchage d'une grande variété de matériaux différents. Elles conviennent notamment pour

- 6 -

le séchage de pièces ou de matériaux en métal, en verre, en céramique, en pierres précieuses ou en plastique.

L'invention concerne dès lors également un procédé d'élimination d'eau d'une surface solide, qui se caractérise en ce qu'on traite la surface avec 5 une composition selon l'invention.

Pour traiter la surface solide avec la composition selon l'invention, on peut par exemple la soumettre à une pulvérisation, à une aspersion, à un badigeonnage par la composition ou à une immersion dans un bain de la composition. Selon une forme de réalisation préférée du procédé selon 10 l'invention, on traite la surface solide par immersion dans un bain de la composition. Dans ce cas, le bain est, d'une manière particulièrement préférée, à l'ébullition.

Les exemples non limitatifs qui suivent sont donnés à titre d'illustration.

Exemple 1

Une composition selon l'invention a été préparée en mélangeant 15 70 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et 30 parts en poids de 1,2-dichloroéthylène-trans, proportions dans lesquelles ces composés forme un azéotrope, puis en rajoutant 0,2 part en poids d'imidazoline SERVAMIN<sup>®</sup> KOO 330. On a observé que l'imidazoline se dissout quasi 20 totalement dans le mélange azéotropique de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 1,2-dichloroéthylène-trans.

Exemple 2 (comparaison)

On a mélangé 100 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et 0,2 25 part en poids d'imidazoline SERVAMIN<sup>®</sup> KOO 330. Aucune dissolution de l'imidazoline dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane n'a été observée.

La comparaison des exemples 1 et 2 démontre que l'imidazoline est solubilisée dans les compositions selon l'invention comprenant du 1,2-dichloroéthylène-trans en tant que co-solvant, alors qu'elle est insoluble dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane seul.

- 7 -

REVENDEICATIONS

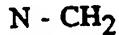
1 - Compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C3-C10, un co-solvant et un agent tensioactif, ce dernier comprenant au moins une imidazoline.

5 2 - Compositions selon la revendication 1, dans lesquelles l'hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcan de formule générale  $C_aH_bF_c$ , dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 8, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1).

10 3 - Compositions selon la revendication 2, dans lesquelles l'hydrofluoroalcan contient de 4 à 6 atomes de carbone.

15 4 - Compositions selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans lesquelles le co-solvant est sélectionné parmi les alcanes en C5-C10, les cycloalcanes en C5-C10, les alcools en C1-C10, les cétones en C3-C8, les esters en C2-C8, les éthers en C2-C8, les hydrocarbures chlorés en C1-C3 et les hydrocarbures chlorofluorés en C2-C4.

5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquelles l'imidazoline répond à la formule



dans laquelle R représente une chaîne alkyle ou alcèneyle, Y représente un groupement hydroxyle ou amino et n est un nombre entier au moins égal à

20 1.

6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant, par rapport au poids total de la composition, de 50 à 97,5 % d'hydrofluorocarbure, de 2 à 49 % de co-solvant et de 0,001 à 5 % d'imidazoline.

25 7 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, contenant, par rapport au poids total de la composition, de 60 à 95 %

- 8 -

d'hydrofluorocarbure, de 4 à 39 % de co-solvant et de 0,01 à 1 % d'imida-zoline.

5        8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 1,2-dichloro-éthylène-trans et d'au moins une imidazoline.

9 - Compositions selon la revendication 8, contenant 70 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, 30 parts en poids de 1,2-dichloroéthylène-trans et 0,2 part en poids d'imidazoline.

10      10 - Procédé d'élimination d'eau d'une surface solide, caractérisé en ce qu'on traite la surface avec une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/01232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11D3/43 B01D12/00 F26B5/00 C23G5/028

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C11D B01D F26B C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 217 045 (DU PONT) 6 September 1974 see page 8, line 1 - page 11, line 38; claims 1-6,14; table 2 ---	1-5,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9331 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 93-247650 XP002009620 & JP,A,05 168 805 (ASAHI GLASS CO LTD), 2 July 1993 cited in the application see abstract ---	1-4,6,10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

1 Date of the actual completion of the international search

30 July 1996

Date of mailing of the international search report

06.08.96

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (- 31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/01232

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 9445            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class E13, AN 94-365095            XP002009621            &amp; SU,A,1 825 367 ( SINTEZPAV SCI PRDN            ASSOC) , 30 June 1993            see abstract</p> <p>---</p> <p>US,A,4 763 423 (KEMP JR PRESTON B) 16            August 1988            see claims</p> <p>---</p>	1,4,6,10
A	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 9139            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class E13, AN 91-283994            XP002009622            &amp; JP,A,03 186 305 ( TOA GOSEI CHEM IND            LTD) , 14 August 1991            see abstract</p> <p>-----</p>	1,5,10
A		1,10

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 96/01232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2217045	06-09-74	US-A- 3903012 AU-B- 463581 AU-B- 6537074 BE-A- 810949 CA-A- 1017218 CH-A- 602154 DE-A- 2407022 GB-A- 1451838 JP-A- 49115984 NL-A- 7402053	02-09-75 14-07-75 31-07-75 29-05-74 13-09-77 31-07-78 03-10-74 06-10-76 06-11-74 16-08-74
US-A-4763423	16-08-88	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr Internationale No  
PC1/EP 96/01232

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C11D3/43 B01D12/00 F26B5/00 C23G5/028

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C11D B01D F26B C23G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,2 217 045 (DU PONT) 6 Septembre 1974 voir page 8, ligne 1 - page 11, ligne 38; revendications 1-6,14; tableau 2 ---	1-5,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9331 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 93-247650 XP002009620 & JP,A,05 168 805 (ASAHI GLASS CO LTD), 2 Juillet 1993 cité dans la demande voir abrégé ---	1-4,6,10 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tout autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 Juillet 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06.08.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Grittern, A

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No  
PCT/EP 96/01232

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9445 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 94-365095 XP002009621 & SU,A,1 825 367 ( SINTEZPAV SCI PRDN ASSOC) , 30 Juin 1993 voir abrégé --- US,A,4 763 423 (KEMP JR PRESTON B) 16 Août 1988 voir revendications --- -----	1,4,6,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9139 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 91-283994 XP002009622 & JP,A,03 186 305 ( TOA GOSEI CHEM IND LTD) , 14 Août 1991 voir abrégé -----	1,5,10
A		1,10

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dernière Internationale No  
PC1/EP 96/01232

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2217045	06-09-74	US-A- 3903012 AU-B- 463581 AU-B- 6537074 BE-A- 810949 CA-A- 1017218 CH-A- 602154 DE-A- 2407022 GB-A- 1451838 JP-A- 49115984 NL-A- 7402053	02-09-75 14-07-75 31-07-75 29-05-74 13-09-77 31-07-78 03-10-74 06-10-76 06-11-74 16-08-74
US-A-4763423	16-08-88	AUCUN	